

5

# Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien für keramische Bauteile

10

Die Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren zur Herstellung von Grünfolien für keramische Bauteile, insbesondere Mehrlagenbauteile nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

## Stand der Technik

15

Ein Schwerpunkt in der keramischen Produktionstechnologie liegt in der Entwicklung neuer Verfahren zur Grünlingsherstellung. Beispiele hierfür sind der keramische Spritzguß, das Gel-Casting oder die Near-Net Shape Technologie. Alle Prozesse erfordern den Einsatz großer Mengen organischer Hilfsmittel, wie z.B. Binder, Gleitmittel oder Stabilisatoren, die vor oder während des Sinterprozesses aus den Grünteilen entfernt werden müssen. Dieser

20

Entbinderungsprozess ist zum einen zeit- und kostenintensiv, zum anderen bedingt er Umweltbelastungen durch die entstehenden, zum Teil gesundheitsschädlichen Abbauprodukte.

25

Bindersysteme für keramische Grünfolien auf Basis von Polyacrylaten und -methacrylaten sind bekannt und werden beispielsweise in der Kondensatorindustrie verwendet.

Üblicherweise werden hierbei wässrige Dispersionen von Polyacrylaten für die sehr dünnen Kondensatorfolien (2 – 20 µm) verwendet. Bei Schichtdicken ab etwa 100 µm sind wässrige Systeme wegen der langen Trocknungszeiten nicht mehr wirtschaftlich. Soweit hier

30

Rezepturen mit Acrylatharzen zum Einsatz kommen, leiten sie sich von Polyvinylbutyral (PVB)-Rezepturen ab und es werden die entsprechenden bekannten Dispergatoren wie zum Beispiel Fischöl oder Phosphorsäureester, und Lösungsmittelmischungen wie Ethanol/Toluol eingesetzt.

35

Keramische, insbesondere piezokeramische Bauelemente umfassen mehrere, insbesondere viele Schichten (Vielschicht- oder Mehrlagenbauelemente), sie sind beispielsweise als

- 5 Aktoren in Piezostapeln (Piezostacks) nutzbar, indem durch Spannungsansteuerung eine trägheitsarme mechanische Auslenkung vergleichsweise hoher Kraft erreicht wird, oder als Biegeelement einsetzbar, indem die Spannungsansteuerung eine hohe mechanische Auslenkung geringerer Kraft hervorruft, oder sie gestatten die Erzeugung hoher elektrischer Spannungen beziehungsweise dienen in entsprechenden Vorrichtungen der Detektion  
10 mechanischer oder der Erzeugung akustischer Schwingungen.

- Bisherige technische Lösungen basieren vorwiegend auf Keramikmassen vom Strukturtyp der Perowskite der allgemeinen Formel  $ABO_3$ , wobei die piezoelektrischen Eigenschaften im ferroelektrischen Zustand zum Tragen kommen. Als besonders vorteilhaft haben sich durch  
15 bestimmte Zusätze modifizierte Bleizirkonattitanat-Keramiken,  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT), erwiesen. Zwischen den nach typischen Verfahren der Keramik-Folientechnologie hergestellten Keramikschichten befinden sich mittels Siebdruck aufgebraachte Edelmetall-Innenelektroden. Die Edelmetallelektroden gestatten, die im Prozess der Keramikfolienherstellung angewandten Dispergatoren und Binder sowie die weiteren  
20 organischen Additive und ebenso die organischen Bestandteile der Siebdruck-Metallpaste aus den Vielschichtstapeln an der Luft durch Depolymerisation und Oxidation thermisch zu eliminieren, so dass anschließend eine Sinterverdichtung bei ca. 1100 bis 1150°C ermöglicht wird, ohne dass Reduktionseffekte, etwa bedingt durch verbliebene Kohlenstoffreste, wirksam werden, die die Eigenschaften der Keramik infolge von Reduktionsreaktionen negativ  
25 beeinflussen.

- Die DE 100 62 672 A1 beschreibt piezoelektrische Bauelemente in monolithischer Vielschichtbauweise mit einem Stapel aus mindestens zwei Keramikschichten und einer zwischen zwei Keramikschichten angeordneten Elektrodenschicht, bei dem die  
30 Elektrodenschicht Kupfer enthält. Mit diesen kupferhaltigen Innenelektroden gelingt eine praktisch vollständige Entbinderung vor dem Einsetzen der Sinterverdichtung unter Inertbedingungen dadurch, dass man der Inertatmosphäre bei der Entbinderung reichlich Wasserdampf zuführt und nur einen bestimmten Sauerstoffpartialdruck zulässt, der die kupferhaltigen Innenelektroden unversehrt lässt. Dadurch werden die Voraussetzungen  
35 geschaffen, dass im Prozess der anschließenden Sinterverdichtung Piezoaktoren mit optimalen Eigenschaftswerten der Keramik erhalten werden, die denen einer unter analogen

- 5 Bedingungen getrennt von der kupferhaltigen Elektrodenschicht oder auch an der Luft gesinterten Piezokeramiksicht der betreffenden Zusammensetzung nicht nachstehen bzw. diese sogar noch übertreffen. Als Binder wird in der DE 100 62 672 A1 eine Polyurethandispersion verwendet.
- 10 Rezepturen für Gießschlicker basierend auf Lösungsmittelmischungen ohne Aromaten, wie zum Beispiel Toluol oder Xylol, und ohne chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Trichlorethylen, sind insbesondere in Kombination mit bleihaltigen Pulvern (z.B. PZT) bisher nicht bekannt.

15  
Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass sich keramische Mehrlagenbauelemente wesentlich  
20 zeitsparender, bei geringeren Temperaturen und somit wesentlich kostengünstiger entbindern lassen.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass mit den erfindungsgemäß hergestellten keramischen Grünfolien aufgebaute keramische Mehrlagenbauelemente mit Kupfer-Innenelektroden in  
25 Luft entbindert werden können.

Weiterhin ist vorteilhaft, dass der Austrag der beim thermischen Entbindern entstehenden Abbauprodukte schadigungsfrei und vollständig erfolgen kann.

30 Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

Ausführungsbeispiele

35 Es wird eine verbesserte Rezeptur für einen Gießschlicker auf der Basis von Acrylatmethacrylatcopolymeren zur Herstellung keramischer Grünfolien für keramische

- 5 Mehrlagenbauteile, insbesondere für Piezovielschichtaktoren, vorgestellt, die ein  
zeitsparendes, einfaches und vollständiges thermisches Entbindern von grünen, keramischen  
Mehrlagenbauteilen ermöglicht, wobei die maximale Entbinderungstemperatur 350°C nicht  
übersteigt. In Verbindung mit der PZT-Keramik ist der vollständige Abbau des Binders bei  
10 diesen Temperaturen abgeschlossen. Dies liegt an der katalysierenden Wirkung der PZT-  
Oberfläche auf dem Acrylat-Binder. Dabei wird ein Restkohlenstoffgehalt erhalten, der  
weniger als 100 ppm beträgt. Der Abbaumechanismus ist überwiegend eine  
Depolymerisation. Dabei wird die Struktur der Kohlenstoffkette („backbone“) angegriffen, so  
dass hauptsächlich Monomere gebildet und ausgetragen werden. Es kommt dabei kaum zur  
Bildung von Pyrolyse-Kohlenstoff.
- 15 Die erfindungsgemäße Rezeptur erlaubt weiterhin, keramische Mehrlagenbauteile mit  
oxidationsanfälligen, aber kostengünstigen Innenelektrodenmaterialien, wie zum Beispiel  
Kupfer, in Luft statt in sauerstoffarmer Atmosphäre schnell und fehlerfrei zu entbindern, ohne  
dass eine inakzeptable Oxidation der Elektrodenschichten auftritt.
- 20 Bei den verwendeten Bindersystemen erfolgt die thermische Zersetzung des Polymers in  
erster Linie durch Depolymerisation, was zur Bildung von leichtflüchtigen Monomeren führt,  
während beim Abbau von bisher verwendeten PVB-basierten Systemen zunächst die  
Seitengruppen abgespalten und die zurückbleibende Kohlenstoffkette („backbone“) erst bei  
25 höheren Temperaturen oxidativ zersetzt wird.
- Der bei Verwendung der erfindungsgemäßen Rezeptur erzielte niedrige Restkohlenstoffgehalt  
von weniger als 100 ppm ist deshalb besonders wichtig, weil Kohlenstoff bei PZT-basierten  
Keramiken als Reduktionsmittel für PbO wirkt. Zusammen mit Kupfer bildet Blei eine  
30 niedrig schmelzende Legierung und kann beispielsweise bei PZT-Aktoren mit kupferhaltigen  
Innenelektroden zum Aufschmelzen der Elektroden und somit zur Zerstörung des Bauteils  
führen.
- Die erfindungsgemäßen keramischen Grünfolien für keramische Mehrlagenbauteile werden  
35 durch die Verwendung einer neuartigen Rezeptur eines Gießschlickers erhalten, wobei das  
Verfahren folgende Schritte aufweist:

5 1) Herstellen einer Dispergatorlösung

Die Dispergatorlösung wird durch Einwiegen und Homogenisieren von Dispergatoren und eines Lösungsmittelgemisches mit einem Anteil von ungefähr 50% Gew.-%, bezogen auf den Gesamtlösungsmittelanteil des Schlickers, hergestellt.

10

Als Dispergatoren haben sich polymere Dispergatoren mit Säuregruppen als vorteilhaft herausgestellt, die ohne aromatische Kohlenwasserstoffe, d.h., ohne unpolare Lösungsmittelanteile eine ausreichende dispergierende Wirkung entfalten. Solche Dispergatoren sind aus der Lackindustrie bekannt, beispielsweise als Disperbyk 102, 110, 111, 140, 142 und 180 (Fa. BYK-Chemie). Die Verwendung von organischen Säuren, vorzugsweise sogenannter Oxasäuren, wie beispielsweise 3,6-Dioxaheptansäure, 3,6,9-Trioxadecansäure, 3,6,9-Trioxaundecandisäure oder Polyglycoldisäuren in Kombination mit den oben genannten komplexen Dispergatoren ist notwendig, um eine optimale Dispergierwirkung zu erzielen. Die Zugabemengen sind abhängig von der BET-Oberfläche des verwendeten PZT-Pulvers (je höher die BET-Oberfläche, desto höher der Anteil an Oxasäure) und bewegen sich im Bereich von 0,5 – 2,0% Gew.-% Wirkstoff, bezogen auf das PZT-Pulver.

15

Der mit der Verwendung der o.g. Dispergatoren einhergehende Verzicht auf aromatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel ist ein entscheidender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da diese Substanzen gesundheitsschädlich und somit kennzeichnungspflichtig sind.

25

Als Lösungsmittel haben sich Mischungen aus niederen Alkoholen, Estern und Ketonen, zum Beispiel Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylacetat, Butylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Methylethylketon, als vorteilhaft herausgestellt, die in ihrer Flüchtigkeit und ihren Anteilen so aufeinander abgestimmt sind, dass sie während des Gießprozesses bei der Trocknung nacheinander schonend ausgetrieben werden können. Ein Beispiel einer solchen Mischung ist die Mischung Ethanol:Butylacetat:Butanol im Verhältnis (Gew.-%) 40:30:30. Andere Mischungen sind jedoch ebenfalls möglich. Der Anteil an Alkoholen ist wegen der Unterstützung der Dispergatorwirkung und der günstigen Beeinflussung des Fließverhaltens

30

35

- 5 des Schlickers unverzichtbar. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn mindestens ein Alkohol in der Mischung enthalten ist.

2) Herstellen einer Binderlösung

- 10 Die Binderlösung wird durch Einwiegen und Homogenisieren von Lösungsmittelgemisch, Binder und Weichmacher vorzugsweise im Verhältnis 70:20:10 hergestellt. Allgemein liegt der Anteil an Lösungsmittel im Bereich von 60-80 Gew.-%, und das Verhältnis zwischen Binder und Weichmacher liegt im Bereich von 55:45 bis 75:25 Gew.-%.
- 15 Als Binder werden erfindungsgemäß Acrylatmethacrylatcopolymere, wie zum Beispiel Paraloid B-72 (Fa. Rohm & Haas), Elvacite 2014, 2042, 2043, 4021 (Fa. Lucite International) verwendet, die die o.g. Vorteile (Entbinderungstemperatur < 350°C, Restkohlenstoffgehalt < 100 ppm) aufweisen.
- 20 Als Weichmacher werden bevorzugt esterbasierte, phthalatfreie Weichmacher eingesetzt, da diese ein günstiges Abbauverhalten beziehungsweise einen günstigen Einfluss auf das thermische Entbinderungsverhalten der keramischen Mehrlagenbauteile ausüben. Darüber hinaus sind phthalatfreie Weichmacher gesundheitlich unbedenklich. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester der Zitronen- und Adipinsäure, beispielsweise Tributylcitrat,
- 25 Triethylcitrat, Acetyltributylcitrat, Bis-2-Ethylhexyladipat und Isononyladipat erwiesen.

3) Herstellen eines Vorschlickers (erste Dispersion)

- Durch Einwiegen eines keramischen Pulvers, insbesondere eines PZT-Pulvers und der in
- 30 Schritt 1 hergestellten Dispergatorlösung im Verhältnis 70:30 bis 90:10 Gew.-%, abhängig von der Konzentration der Binderlösung, vorzugsweise 85:15 Gew.-%, Homogenisieren und Deagglomerieren in einer Schwing- oder einer Ringspalzmühle mit ZrO<sub>2</sub>-Mahlkörpern über eine Zeitdauer von 0, 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 3 Stunden, wird eine erste Dispersion (Vorschlicker) hergestellt.

5     4)     Herstellen des Gießschlickers (zweite Dispersion)

Die in Schritt 3 hergestellte erste Dispersion (Vorschlicker) und die Binderlösung aus Schritt 2 werden im Verhältnis von 70:30 bis 90:10 Gew.-%, vorzugsweise 80:20 Gew.-% eingewogen, homogenisiert und in einer Schwing- oder einer Ringspaltmühle mit  $ZrO_2$ -  
10     Mahlkörpern über eine Zeitdauer von 0,1 bis 5 Stunden, vorzugsweise 1 Stunde deagglomeriert.

5)     Fertigstellen des Gießschlickers (zweite Dispersion) und Einstellen der Rheologie

15     Mit einer Vakuumpumpe werden aus dem in Schritt 4 hergestellten Gießschlicker (zweite Dispersion) Luft und leichtflüchtige Lösungsmittelanteile gleichzeitig entfernt und die Viskosität für das Gießen auf einer konventionellen Foliengießanlage, vorzugsweise nach dem bekannten Doctor-Blade-Verfahren, eingestellt. Dabei wird ein Rührbehälter evakuiert unter Bewegen des Schlickers mit einem Rührwerk und Temperieren auf Raumtemperatur.  
20     Die Viskosität wird bei einer Scherrate von 6,8 l/S auf einen Wert von 1500 bis 4000 mPas eingestellt, vorzugsweise auf 2000 mPas.

Der Vorteil der mit den nach dem obigen Verfahren erhaltenen Grünfolien aufgebauten Mehrlagenbauteile liegt vor allem darin, dass sie sich im Vergleich zum Stand der Technik  
25     wesentlich zeitsparender, bei geringeren Temperaturen und somit wesentlich kostengünstiger entbindern lassen.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass Mehrlagenbauteile, insbesondere Piezovielschichtaktoren auf PZT-Basis, mit im Vergleich zu Edelmetallen (Pt, Ag, Pd und  
30     Kombinationen daraus) oxidationsanfälligeren, aber kostengünstigeren Innenelektroden, beispielsweise aus passiviertem Kupfer, wegen der geringeren Entbinderungsdauer und –temperatur in Luft entbindert werden können. Bisher sind hier lange (3 Tage und mehr), komplizierte, regelaufwendige und somit teure Entbinderungsprozesse unter Inertbedingungen (Stickstoff und/oder  $H_2$  und/oder  $H_2O$ ) erforderlich. Der Prozessaufwand  
35     wird aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens wesentlich geringer.

- 5 Noch ein weiterer Vorteil besteht darin, dass beim thermischen Entbindern unschädliche Abbauprodukte entstehen, die vollständig ausgetragen werden können. Es resultieren damit Restkohlenstoffgehalte von weniger als 100 ppm.



5

10

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen Grünfolien für keramische Bauteile, insbesondere Mehrlagenbauteile, gekennzeichnet durch die Schritte:

15

a) Herstellen einer Dispergatorlösung durch Homogenisieren eines oder mehrerer Dispergatoren in Kombination mit einer organischen Säure in einem Lösungsmittelgemisch;

20

b) Herstellen einer Binderlösung durch Homogenisieren des Lösungsmittelgemisches aus Schritt a), einem oder mehreren Acrylatmethacrylatcopolymeren als Binder und einem oder mehreren Weichmachern;

c) Herstellen einer ersten Dispersion durch Homogenisieren eines keramischen Pulvers und der Dispergatorlösung und anschließendes Deagglomerieren;

25

d) Herstellen einer zweiten Dispersion durch Homogenisierung der ersten Dispersion und der Binderlösung; und

e) Entfernen von Luft und leichtflüchtigen Lösungsmittelanteilen aus der zweiten Dispersion.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergatoren polymere Dispergatoren mit Säuregruppen verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Säure Oxasäuren verwendet werden.

35

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxasäuren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3,6-Dioxaheptansäure, 3,6,9-Trioxadecansäure, 3,6,9-

5    Trioxaundecandisäure und Polyglycoldisäure.

5.    Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Estern und Ketonen, wobei das Lösungsmittelgemisch mindestens einen Alkohol enthält.

10

6.    Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylacetat, Butylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat und Methylethylketon.

15    7.    Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine thermische Zersetzung des Binderpolymers durch Depolymerisation erfolgt.

8.    Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ein esterbasierter, phthalatfreier Weichmacher ist.

20

9.    Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ein Ester der Zitronen- oder Adipinsäure ist.

10.    Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tributylcitrat, Triethylcitrat, Acetyltributylcitrat, Bis-2-Ethylhexyladipat und Isononyladipat.

25

11    Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Pulver ein PZT-Pulver ist.

30

12.    Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Pulver und die Dispergatorlösung im Verhältnis zwischen 70:30 bis 90:10, vorzugsweise im Verhältnis 85:15 homogenisiert werden.

35    13.    Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Dispersion und die Binderlösung im Verhältnis zwischen 70:30 und 90:10, vorzugsweise

5 im Verhältnis 80:20 homogenisiert werden.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen von Luft und leichtflüchtigen Lösungsmittelanteilen aus der zweiten Dispersion gleichzeitig mit Hilfe einer Vakuumpumpe erfolgt.

10

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Binder zu Weichmacher im Bereich von 55:45 und 75:25, vorzugsweise bei 67:33 liegt.

15 16. Verwendung der keramischen Grünfolien nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Piezovielschichtaktoren.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/000777

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/491 H01L41/187 C04B35/622 C04B35/634 C04B35/493

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	US 6 599 463 B2 (KATO KOJI ET AL) 29 July 2003 (2003-07-29) column 7, line 42 -column 12, line 36; claim 6	1-16
P	FR 2 835 828 A (CT DE TRANSFERT DE TECHNOLOGIE) 15 August 2003 (2003-08-15) Siehe die Beispiele, claims 1,7,8	1-15
X	US 2002/019462 A1 (TANAKA SATORU ET AL) 14 February 2002 (2002-02-14) Siehe "Description of the Preferred Embodiments", paragraph '0004! - paragraph '0018!; claims 1-20; examples 1-3	1-16
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2004

Date of mailing of the international search report

18/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fortunati, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2004/000777

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 313 412 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 26 April 1989 (1989-04-26) Siehe die Beispiele, claims 1,3	1-15
X	WO 94/07808 A (HOECHST AG ; HESSEL FRIEDRICH (DE); STUERMER UTE (DE); ROOSEN ANDREAS) 14 April 1994 (1994-04-14) page 2; claims 1-10	1-16
X	EP 0 601 457 A (HOECHST AG) 15 June 1994 (1994-06-15) claims 1-9; examples 1-6	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/000777

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6599463	B2	05-07-2001	JP 2001232617 A	28-08-2001
			CN 1300090 A	20-06-2001
			GB 2357280 A ,B	20-06-2001
			GB 2370568 A ,B	03-07-2002
			GB 2370569 A ,B	03-07-2002
			TW 495779 B	21-07-2002
			US 2001006451 A1	05-07-2001
FR 2835828	A	15-08-2003	FR 2835827 A1	15-08-2003
			FR 2835828 A1	15-08-2003
			WO 03066326 A2	14-08-2003
US 2002019462	A1	14-02-2002	JP 2002080282 A	19-03-2002
			CN 1330052 A	09-01-2002
EP 0313412	A	26-04-1989	AT 80369 T	15-09-1992
			DE 3874480 D1	15-10-1992
			DE 3874480 T2	04-02-1993
			EP 0313412 A1	26-04-1989
			JP 1201063 A	14-08-1989
			JP 2574880 B2	22-01-1997
			KR 9311269 B1	29-11-1993
			US 5057360 A	15-10-1991
WO 9407808	A	14-04-1994	DE 4233518 C1	25-08-1994
			WO 9407808 A1	14-04-1994
			EP 0663893 A1	26-07-1995
			JP 8501766 T	27-02-1996
EP 0601457	A	15-06-1994	DE 59304114 D1	14-11-1996
			EP 0601457 A1	15-06-1994
			JP 6207076 A	26-07-1994
			US 5643996 A	01-07-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/000777

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B35/491 H01L41/187 C04B35/622 C04B35/634 C04B35/493

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P	US 6 599 463 B2 (KATO KOJI ET AL) 29. Juli 2003 (2003-07-29) Spalte 7, Zeile 42 - Spalte 12, Zeile 36; Anspruch 6	1-16
P	FR 2 835 828 A (CT DE TRANSFERT DE TECHNOLOGIE) 15. August 2003 (2003-08-15) Siehe die Beispiele, Ansprüche 1,7,8	1-15
X	US 2002/019462 A1 (TANAKA SATORU ET AL) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Siehe "Description of the Preferred Embodiments", Absatz '0004! - Absatz '0018!; Ansprüche 1-20; Beispiele 1-3	1-16
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fortunati, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE2004/000777

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 313 412 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 26. April 1989 (1989-04-26) Siehe die Beispiele, Ansprüche 1,3 -----	1-15
X	WO 94/07808 A (HOECHST AG ; HESSEL FRIEDRICH (DE); STUERMER UTE (DE); ROOSEN ANDREAS) 14. April 1994 (1994-04-14) Seite 2; Ansprüche 1-10 -----	1-16
X	EP 0 601 457 A (HOECHST AG) 15. Juni 1994 (1994-06-15) Ansprüche 1-9; Beispiele 1-6 -----	1-16



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/000777

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6599463 B2	05-07-2001	JP 2001232617 A CN 1300090 A GB 2357280 A ,B GB 2370568 A ,B GB 2370569 A ,B TW 495779 B US 2001006451 A1	28-08-2001 20-06-2001 20-06-2001 03-07-2002 03-07-2002 21-07-2002 05-07-2001
FR 2835828 A	15-08-2003	FR 2835827 A1 FR 2835828 A1 WO 03066326 A2	15-08-2003 15-08-2003 14-08-2003
US 2002019462 A1	14-02-2002	JP 2002080282 A CN 1330052 A	19-03-2002 09-01-2002
EP 0313412 A	26-04-1989	AT 80369 T DE 3874480 D1 DE 3874480 T2 EP 0313412 A1 JP 1201063 A JP 2574880 B2 KR 9311269 B1 US 5057360 A	15-09-1992 15-10-1992 04-02-1993 26-04-1989 14-08-1989 22-01-1997 29-11-1993 15-10-1991
WO 9407808 A	14-04-1994	DE 4233518 C1 WO 9407808 A1 EP 0663893 A1 JP 8501766 T	25-08-1994 14-04-1994 26-07-1995 27-02-1996
EP 0601457 A	15-06-1994	DE 59304114 D1 EP 0601457 A1 JP 6207076 A US 5643996 A	14-11-1996 15-06-1994 26-07-1994 01-07-1997